

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Toshimichi MAKII et al.

Docket No.

2003JP323

Serial No.

10/575,338

Filing Date

April 10, 2006

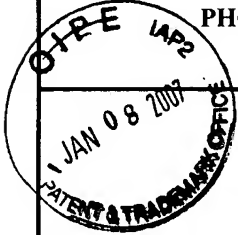
Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit


1752

Invention: **THICK FILM OR ULTRATHICK FILM RESPONSIVE CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE  
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION**

I hereby certify that this JP 61-205933 A - 12 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

January 5, 2007*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*  
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-205933

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月12日

G 03 C 1/72  
C 08 K 5/28  
C 08 L 61/10  
G 03 F 7/08

CAJ

7267-2H  
6847-4J  
2102-4J

103

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 昭60-46116

⑰ 出 願 昭60(1985)3月8日

⑱ 発 明 者 山 本 毅 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 左 々 信 正 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 青 木 亨 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性組成物

## 2. 特許請求の範囲

○キノンジアジド化合物及びノボラック樹脂を含有する感光性組成物において、該ノボラック樹脂の重量平均分子量  $M_w$  が  $6.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$  であり、かつ該重量平均分子量  $M_w$  と該ノボラック樹脂の数平均分子量  $M_n$  との比:  $M_w / M_n$  が 2~14であることを特徴とする感光性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セーフライト性、ボールペン耐性及び現像許容性に優れたポジ型の感光性平版印刷版及びフォトレジストに適する感光性組成物に関するものである。

(発明の背景及び従来の技術)

通常、ポジ型の感光性平版印刷及びフォトレジストの感光層には、感光成分として○キノンジアジド化合物、及び皮膜強度とアルカリ溶解性と

を高めるための成分としてアルカリ可溶性樹脂が含有されている。

こうした○キノンジアジド化合物を用いた感光層を有する感光性平版印刷版に複数のフィルム原稿を位置を変えて次々と焼き付けする所謂「多面焼き付け」を行う際、フィルム原稿間の位置合わせのため、原稿の位置を感光層にマークすることがある。この際、マークする筆記具には通常油性ボールペンが用いられているが、ボールペンのインキの溶剤が、有機溶媒、特にグリコール系等の高沸点溶媒の場合、そのインキによって感光性平版印刷版の感光層が侵食され、溶解してしまう。マークした箇所が画像部である場合、このまま現像処理すると画像部のマーク跡の感光層が除去されて、このマーク跡が印刷時に印刷物に再現されてしまうという故障が生じることがある。このため、ボールペンのインキに対して侵食されにくい(以下「ボールペン耐性」と呼ぶ)感光層を有する感光性平版印刷版が望まれている。

又、前記○キノンジアジド化合物を用いた感

光性平版印刷版は、製版作業を白色紫外光の下で行なうと、光カブリを被って、次に現像処理されると、画像部の感光層が侵食されて膜減りし、印刷時の耐刷力が低下する故障を度々引き起している。このため白色紫外光の光カブリに対する低抗性（以下「セーフライト性」と呼ぶ）が改善された感光層を有する感光性平版印刷版が望まれている。

更に、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いた感光性平版印刷版及びフォトレジストの現像処理は通常アルカリ水溶液の現像液で行なわれるが、現像液の現像能力は種々の条件で変動を受けやすく、多量処理による疲労や空気酸化による劣化で現像能力が低下し、処理しても印刷版やフォトレジストの非画像部の感光層が完全に溶解されなくなる場合がある。又、これと反対に補充量の過剰や気温の上昇に伴う浴温度の上昇等により現像能力が規定以上になり、印刷版の画像部が侵されたり、網点が消しれたりする場合がある。このため、特に感光性平版印刷版は、処理能力が低下した現像

液でも、また処理能力が標準より増強された現像液でも、標準現像液で処理した場合と同様の現像性を示す幅広い現像許容性を有することが望まれている。

感光性平版印刷版及びフォトレジストのいずれにおいても、感光成分の $\alpha$ -キノンジアジド化合物と共に用いられているアルカリ可溶性樹脂としては、従来、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂やクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂が用いられてきたが、西ドイツ国特許公開第2616992号公報には、炭素数1～9個のアルキル基で置換されたフェノールとホルムアルデヒドとを重合させたノボラック樹脂を用いて、感光性平版印刷版のアルカリ現像液に対する抵抗性や感光層の皮膜の耐摩耗性を改良したことが記載されており、更に、特開昭55-127553号公報には、炭素原子数3～12のアルキル基又はフェニル基で置換されたフェノールとフェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物とホルムアルデヒドとを縮合して得られる共重合ノボ

ラック樹脂をバインダーとして用いて、前記と同様にアルカリ現像液に対する抵抗性を高めたことが記載されている。

前記2種の樹脂は、前述のセーフライト性がある程度改良するが、一方アルカリ溶解性が悪く、これらの樹脂を含む感光層を有する感光性平版印刷版は、現像時のアルカリ溶解性が悪く、長時間現像処理で疲労した等、現像能力が標準以下に低下した現像液で処理すると十分に現像できなくなり、又感度も低下するという欠点がある。

特開昭54-116218号公報には、炭素数4～8個のtert-アルキルフェノールとフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとを縮合して得られる共重合ノボラック樹脂を単独ないし2種以上混合して用い、アルカリ溶解性、感脂性及び耐酸性を改良したことが記載されている。

しかし、前記ノボラック樹脂を用いた感光性平版印刷版は、アルカリ溶解性が必ずしも充分でなく、現像許容性が狭く、又、ボールペン耐性が劣るという欠点がある。

特開昭55-57841号公報には、アルカリ溶解性、耐処理薬品性、耐刷性及び親インキ性を改良したノボラック樹脂として、フェノール及びクレゾールとアルデヒドを共重合させた樹脂が記載されている。しかし、この樹脂は、重量平均分子量Mwが6000以下の場合、この樹脂を用いた感光性平版印刷版は、アルカリ溶解性が良好で感度が高いが、ボールペン耐性及びセーフライト性が極めて悪く、又、現像能力が浴温度上昇等により増強した現像液で処理した際、画像部の侵食が著しい。一方、重量平均分子量Mwが6000を超えて大になる場合は、標準以上に現像能力が高まった現像液に対する抵抗性は高まりセーフライト性もある程度改良されるが、ボールペン耐性はほとんど改良されず、又、感度が下がり、アルカリ溶解性も低下する。

米国特許第4,377,631号明細書には、フォトレジスト組成物に含まれる樹脂として、m-クレゾール及びp-クレゾール又はo-クレゾールとホルムアルデヒドを共重合させた樹脂を用いるこ

とにより感度と解像力を高めたことが記載されている。しかし、この樹脂は融点が110℃以下の場合はこの樹脂を用いた感光性平版印刷版は、アルカリ溶解性が良好であるが、ボールペン耐性及びセーフライト性が悪く、一方、融点が110℃以上の場合、セーフライト性がある程度良くなるが、アルカリ溶解性が著しく低下し、疲労現像液で処理すると非画像部が充分に現像できなくなり、又、ボールペン耐性もあまり改良されない。

更に、特公昭54-23570号公報には、フォトレジスト組成物に含まれる樹脂として、pH 12以下のアルカリ水溶液に対する溶解性の異なる2種のフェノール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂またはレゾール樹脂を用いることにより感度を向上させることが記載されている。しかし、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いた感光性平版印刷版に用いられている現像液は、アルカリ性が高い(約pH 13)のため、前記2種の樹脂を感光性平版印刷版に適用した場合は、感度は向上するが、未露光部の画像部である感光層のアルカリ現像液による侵

食が著しく、又、セーフライト性及びボールペン耐性も悪い。

更に、特開昭57-101833号公報及び同57-10184号公報には、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ビロガロール・ベンズアルデヒド樹脂等の多価フェノールとベンズアルデヒドとの縮合体、ビロガロール・レゾルシン・アセトン樹脂等の多価フェノールとアセトンとの共重合体樹脂を $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いた感光性平版印刷版に適用することにより、耐処理薬品性、アルカリ溶解性及び耐刷力を向上させることが記載されているが、セーフライト性及びボールペン耐性が悪い欠点がある。

又、特開昭59-86046号公報には、カテコール誘導体またはハイドロキノ誘導体とアルデヒドとの縮合体を感光性組成物に用いることにより、弱アルカリ現像を可能とすることが記載されているが、やはり前者と同様にセーフライト性及びボールペン耐性が劣っている。

更に、特開昭57-157238号公報には、ハロゲン

化フェノール単位を有するノボラック樹脂を $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いた感光性平版印刷版に適用することにより、耐処理薬品性を向上させ、バーニング処理の時間を短縮することが記載されている。しかし現像許容性が狭く、ボールペン耐性も良好でない。

#### (発明の目的)

従って、本発明の目的はセーフライト性、ボールペン耐性に優れ、かつ感度の低下を伴わず、幅広い現像許容性を有する感光性組成物を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明の目的は、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物及びノボラック樹脂を含有する感光性組成物において、該ノボラック樹脂の重畳平均分子量  $M_w$  が  $6.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$  であり、かつ該重畳平均分子量  $M_w$  と該ノボラック樹脂の数平均分子量  $M_n$  との比  $M_w/M_n$  が2～14であることを特徴とする感光性組成物によって達成される。

以下、本発明を詳述する。

本発明におけるノボラック樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で縮合して得られる樹脂であり、該フェノール類としては、例えばフェノール、 $\alpha$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、3,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、ビロガロール、フロログルシン、 $p$ -アルキル基(炭素数1～8個)置換フェノール等が挙げられる。該フェノールは単独で又は2種以上組み合わせでホルムアルデヒドと縮合し樹脂を得ることができる。これらのうち好ましいノボラック樹脂は、フェノール、 $m$ -クレゾール(又は $\alpha$ -クレゾール)及び $p$ -クレゾールから選ばれた少なくとも1種とホルムアルデヒドとを共重合して得られる樹脂である。例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 $m$ -クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、 $\alpha$ -クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・ $p$ -クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、 $m$ -クレゾール

・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、フェノール・m-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、フェノール・o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂が挙げられる。更に上記のノボラック樹脂のうち、フェノール・m-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

本発明のノボラック樹脂の分子量(ポリステレン標準)は、重量平均分子量 $M_w$ が $6.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ であり、好ましくは、 $8.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ である。又該重量平均分子量 $M_w$ と該ノボラック樹脂の数平均分子量 $M_n$ との比 $M_w/M_n$ (以下、分散度と呼ぶ)が2~14であり、好ましくは3~9、特に好ましくは6~9である。

本発明のノボラック樹脂は、重量平均分子量 $M_w$ が $6.0 \times 10^3$ 未満のとき、セーフライト性、ボールペン適性及び現像能力が標準以上に高まった現像液

以下余白

ノボラック樹脂が2種以上存在する。組み合わせた樹脂は全体として、フェノール及びp-クレゾールが該合成時の仕込みモル比率で各々少なくとも5%以上含まれるのが更に好ましい。

本発明のノボラック樹脂は、例えば、P.W. Kopf及びE.R. Wagner 著「Polym. Sci. Polym. Chem.」第11巻、939頁~(1973年)等に記載の方法で合成することができる。

本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1つのo-キノンジアジド基好ましくはo-ベンゾキノンジアジド基又はo-ナフトキノンジアジド基を有する化合物で、公知の種々の構造の化合物、例えば、J. Kosar 著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc. 1965年発行)339~353頁に詳細に記載されている化合物を包含する。特に種々のヒドロキシ化合物又はアミノ化合物とo-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル又はアミドが好適である。好ましいヒドロキシ化合物としては、フェノール類とカルボニル基含有化合物との縮合樹脂、特に

に対する抵抗性(以下、オーバー現像性と呼ぶ)が著しく劣り、又、該重量平均分子量 $M_w$ が $2.0 \times 10^4$ を越えるとき、感度が低下し、現像能力が標準以下に低下した現像液に対する現像性(以下、アンダー現像性と呼ぶ)が低下し現像できなくなる。更に該分散度 $M_w/M_n$ が2未満のとき、アンダー現像性が低下し、 $M_w/M_n$ が14を越えるとき、セーフライト性が低下し、現像許容性が狭くなる。

該樹脂の分子量の測定は、GPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー法)によって行う。数平均分子量 $M_n$ 及び重量平均分子量 $M_w$ の算出は、柘植盛男、宮林達也、田中誠之著「日本化学会誌」800頁~805頁(1972年)に記載の方法により、オリゴマー領域のピークを均す(ピークの山と谷の中心を結が)方法にて行うものとする。

該ノボラック樹脂の感光性組成物中に含まれる含有量は30~95重量%が好ましく、より好ましくは50~85重量%である。

本発明の感光性組成物には、好ましくは上記の

酸性触媒存在下での縮合により得られる樹脂が挙げられる。該フェノール類としてフェノール、レゾルシン、クレゾール、ピロガロール等が挙げられ、該カルボニル基含有化合物としてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒドの如きアルデヒド類、アセトンの如きケトン類が挙げられる。

特にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂が好ましい。

o-キノンジアジド化合物の代表的な具体例としては、ベンゾキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸又はナフトキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸とフェノールホルムアルデヒド樹脂又はクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されているナフトキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸ピロガロール・アセトン樹脂のスルホン酸エステル、特開昭56-1044号公報に記載されているナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン

酸とレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂との縮合物、特開昭55-76346号公報に記載されているナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸とレゾルシン・ピロガロール・アセトン共重合縮合物とのエステル化合物、その他有用な $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、特開昭50-117503号公報に記載されている、末端にヒドロキシ基を有するポリエステルと $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル、特開昭55-113305号公報に記載されているような、 $p$ -ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体と $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル等が挙げられる。

本発明の感光性組成物中に占める $\alpha$ -キノンジアジド化合物の量は5~60重量%が好ましく、特に好ましくは10~50重量%である。 $\alpha$ -キノンジアジド化合物は好ましくは、数平均分子量が $4.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^3$ 、重量平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^3$ のポリヒドロキシフェノールとケトン又はアルデヒドとの重縮合樹脂の $\alpha$ -キノンジアジドスル

脂の $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである。

又、前記エステル化合物のOH基に対する $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドの縮合率は(OH基1個に対する%)20~80%が好ましく、より好ましくは25~70%、さらに好ましくは30~60%である。

前記 $\alpha$ -キノンジアジドスルホン酸エステルは、前記フェノール類とカルボニル基含有化合物との縮合樹脂を適当な溶媒、例えばジオキサン等に溶解させてこれに $\alpha$ -キノンジアジドスルホン酸クロライドを投入し、炭酸アルカリを当量点まで滴下することによりエステル化させて得られる。

前記エステル化合物の数平均分子量及び重量平均分子量の測定は前述したノボラック樹脂と同様に行う。

本発明の感光性組成物には、以上の説明した各素材のほか、必要に応じて他の添加剤も含むことができる。可塑剤として各種低分子化合物類例えばフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェー

ホン酸エステルである。更に好ましくは数平均分子量 $5.0 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3$ 、重量平均分子量が $7.0 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^3$ のピロガロールとアセトンとの重縮合縮

以下空白

ト類、マレイン酸エステル類、塗布性向上剤として界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン活性剤等、さらに露光により可視画像を形成させるためのプリントアウト材料等が挙げられる。プリントアウト材料は露光により酸若しくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによりその色調を変える有機染料よりなるもので、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載されている $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイド、特開昭53-36223号公報に記載されているトリハメロメチル2-ピロンヤトリハメチルトリジン、特開昭55-6244号公報に記載されている $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸のクロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、又はアニリン類とのエステル化合物、特開昭55-77742号公報に記載されているハメロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等が挙げら

れる。

又、前記の有機染料としては、例えばビクトリアブルーB・OH〔保土ケ谷化学〕、オイルブルー・603〔オリエント化学〕、バテントビュブルー〔住友三國化学製〕、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド、等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサントゲン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が挙げられる。

更に、感脂性を向上するために、親油性のフェノールホルムアルデヒド樹脂及びp-置換フェノールホルムアルデヒド樹脂とo-キノンジアジドのスルホン酸クロライドを縮合させて得られる感

用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは2種以上混合して使用する。

塗布方法は、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。

本発明の感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体は、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、及びクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム及び鉄等がめつき又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板であ

る。感光性樹脂を添加することが好ましい。これらの感脂化剤は全感光性組成物の0.1～3重量%含まれることが好ましい。

又、感度を向上させるための増感剤も本発明の感光性組成物に添加することができる。増感剤としては、特開昭57-118237号公報に記載されている改食子酸誘導体。特開昭52-80022号公報に記載されているような5員環状酸無水物例えば無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸、イタコン酸等、及び特開昭58-11932号公報に記載されているような6員環状酸無水物例えば無水グルタル酸及びその誘導体等が挙げられる。このうち、好ましいのは環状酸無水物であり、特に6員環状酸無水物が特に好ましい。

本発明の感光性組成物を、上記各成分を溶解する溶媒に溶解させ、これを適当な支持体表面に塗布乾燥させることにより例えば感光性平版印刷版又はフォトレジストを形成することができる。使

る。感光性平版印刷版の支持体としてアルミニウム板を使用する場合、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。

砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、パフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせで用いることができる。好ましいのは電解エッチングする方法である。

電解エッチングは、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴で行なわれる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種または

2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行なわれる。形成された陽極酸化皮膜量は $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ であり、特に好ましくは $25 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸溶液（リン酸85%液：35 ml、酸化クロム(V)：20 gを1 Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

その他、一般に感光性平版印刷版にフィルム原稿を密着焼付する際、焼付を真空に行なうが、この真空密着性を改良する方法も本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版に適用することができる。真空密着性を改良する方法としては、

い。又、該現像液中に必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

#### (実施例)

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 実施例 1

厚さ $0.24 \text{ mm}$ のアルミニウム板を5%水酸化ナトリウム水溶液中で脱脂処理を行った後、0.5%塩酸水溶液中で温度： $25^\circ\text{C}$ 、電流密度： $60 \text{ A/dm}^2$ 、処理時間：30秒間の条件の電解エッチング処理を行った。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、硫酸溶液中で陽極酸処理を行った。陽極酸化皮膜量を前述の方法で測定したところ、 $27 \text{ mg/dm}^2$ であった。次に、 $90^\circ\text{C}$ の熱水溶液に浸漬し封孔処理を行った。

続いて、かかるアルミニウム支持体下記に組成の感光性塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で4分間乾燥し、感光性平版印刷版(A)を得た。

感光層表面に機械的に凹凸を施す方法。感光層表面に固体粉末を散布させる方法。特開昭50-125805号公報に記載されているような感光層表面にマット層を設ける方法。及び特開昭55-12974号公報に記載されているような感光層表面に固体粉末を熱融着させる方法等が挙げられる。

本発明の感光性組成物を適用した感光性平版印刷版及びフォトレジストは、従来慣用のものと同じ方法で使用することができる。例えば透明陽画フィルムを通して超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ現像液にて現像され、未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジポジ型のレリーフ像ができる。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は $0.1 \sim 10$ 重量%が好まし

#### (感光性塗布液組成)

- ナフトキノナー(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物（数平均分子量 $M_n=1500$ 、重量平均分子量 $M_w=1700$ 、縮合率50モル%） 1.6%
- フェノールとm-、p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂（フェノール、m-クレゾール及びp-クレゾールの各々のモル比が40：36：24、重量平均分子量 $M_w=9300$ 、分散度 $M_w/M_n=6.2$ 、以下「ノボラック樹脂(I)」という） 6.5%
- p-tert-オクチルフェノールとホルムアルデヒドより合成されたノボラック樹脂とナフトキノナー(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロライドとのエステル化合物（縮合率50モル%、重量平均分子量 $M_w=1800$ ） 0.164%
- オイルブルー # 603（オリエンタル銅



社製)	0.089
○エチルセロソルブ	689
○メチルセロソルブ	339

乾燥後の塗布量は約22mg/cm<sup>2</sup>であった。

前記の。ーキノンジアジド化合物とピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化物及び共重合樹脂の分子量及び分散度はGPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー)を用いて測定した。GPC測定条件は以下の通りである。

装置：日立製作所製635型、分離カラム：昭和電工製Shodex A802, A803及びA804の3本を直列に接続、温度：室温、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1.5ml/min、ポリスチレンを標準として検査線を作製した。

かくして得られた感光性平版印刷版上に感度測定用ステップタブレット(イーストマン・コダック社製M2、濃度差0.15づつで21段階のグレースケール)を密着して、2KWメタルハライドランプ(岩崎電気株式会社製アイドルフィン2000)を光源として8.0mW/cm<sup>2</sup>の条件で、70秒間露光した。次に

々現像し、そのベタ段数(前記ステップタブレットのグレースケールにおいて、感光層が完全に残存している最低の段数)を測定し、これと標準現像(4%メタケイ酸カリウム水溶液、25℃、45秒間)した際のベタ段数との差を求めた。このベタ段数差が小さく標準現像に近い程、未露光部の侵食は少なく、オーバー現像性は良いことになる。現像許容性が良いとは、アンダー現像性、オーバー現像性がともに良いことを意味する。

次に、ボールペン耐性を検討するために露光及び現像処理前の前記感光性平版印刷版(A)上にボールペン(I)(ゼブラ株式会社製、ZEBRA N5100黒色)、ボールペン(II)(トンボ鉛筆株式会社製、GOLF青)及びボールペン(III)(パイロット万年筆株式会社製パイロットBS-青)の3種のボールペンを用いて線を描き、10分間放置後、露光を行わず前述の標準現像処理を行った。ボールペン耐性の評価は、筆跡後の感光層の侵食程度を各々3ランクで判定した。

更に、セーフライト性を検討するために、前記感光性平版印刷版(A)を露光及び現像処理する前

この試料を4%メタケイ酸カリウム水溶液で25℃にて45秒間現像したところ、非画像部は完全に除去されて平版印刷版を得た。感度を前記ステップタブレットのグレースケールで測定すると4½段目が完全に現像されて(クリアーとなつて)いた。

次に現像許容性を検討するために、標準の4%メタケイ酸カリウム水溶液よりもそのアルカリ濃度が希釈された現像液、そしてそのアルカリ濃度が濃くなった現像液を各々用意し、前記70秒露光した試料を使って、現像能力が低下した現像液に対する現像性(アンダー現像性)及び現像能力が過剰になった現像液に対する現像性(オーバー現像性)を検討した。アンダー現像性の検討では、2.1%及び1.9%メタケイ酸カリウム水溶液で各々25℃、45秒間現像し非画像部の溶解性を判定した。より希釈された現像液で非画像部の感光層が溶解される程、アンダー現像性は良いことになる。又、オーバー現像性の検討では6.0%のメタケイ酸カリウム水溶液で25℃、60秒間及び、7.2%のメタケイ酸カリウム水溶液で25℃、90秒間の条件で各

に、白色蛍光灯(310ルクス)で10分間晒して、光カブリを生じさせ、次に前記標準現像処理を行ない、感光層の膜剥り率を測定した。膜剥り率は、光カブリを被らずに現像された感光性平版印刷版の感光層の膜厚に対して光カブリを被って現像された場合、どれだけ膜厚が減少するかを示す値であり、この値が小さい程セーフライト性は良いことを意味する。又、光カブリによる耐刷力の低下を検討するために、前記の感光性平版印刷版(A)を前述のようにポジ原稿フィルムを密着させて露光し、次に前述のように白色蛍光灯によって光カブリを生じさせて後、標準現像処理を行ない平版印刷版〔I〕を得た。一方、光カブリを与えず、他の処理を同様にして別の平版印刷版〔II〕を作製した。この2つの平版印刷版〔I〕及び〔II〕をオフセット印刷機(ハマダスター900CDX)に並べて設置し、印刷を行った。耐刷力の終点の判定は、画像部のベタ部が剝離して印刷できなくなるところとした。

以上、得られた感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性の結果を表1に示す。

## 比較例 1

実施例 1 の感光性塗布液におけるノボラック樹脂 [I] の代りに以下のノボラック樹脂 [II] を用いた場合は実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (B) を得た。

## ノボラック樹脂 [II]

○フェノールと m-、p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂 (フェノール、m-クレゾール及び p-クレゾールの各々のモル比が 40 : 36 : 24、重量平均分子量  $M_w = 1500$ 、分散度  $M_w/M_n = 6.2$ )

すなわちノボラック樹脂 [I] と [II] とは組成及び分散度が同一のものであり、重量平均分子量  $M_w$  だけが異なっている。

乾燥後の塗布重量は約  $22 \text{ mg/dm}^2$  であった。

次に、この感光性平版印刷版 (B) を用いて、実施例 1 と同様にして感度、現像許容性、ボールペン耐性、セーフライト性を検討した。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 3

実施例 1 の感光性塗布液におけるノボラック樹脂 [I] の代りに以下のノボラック樹脂 2 種 (計 6.5 g) を用いた場合は実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (D) を得た。

- フェノールと p-tert-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂 (フェノールと p-tert-ブチルフェノールのモル比が 50 : 50、特開昭 55-127553 号公報の実施例 1 に記載された方法と同様の方法で合成されたもの、重量平均分子量  $M_w = 5000$ 、分散度  $M_w/M_n = 4.5$ ) 3.25 g
- フェノール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (重量平均分子量  $M_w = 21000$ 、分散度  $M_w/M_n = 17$ ) 3.25 g

乾燥後の塗布重量は約  $22 \text{ mg/dm}^2$  であった。

次に、この感光性平版印刷版 (D) を用いて、実施例 1 と同様にして感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 2

実施例 1 の感光性塗布液におけるノボラック樹脂 [I] の代りに以下のノボラック樹脂 [III] を用いた場合は実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (C) を得た。

## ノボラック樹脂 [III]

○フェノールと m-、p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂 (フェノール、m-クレゾール及び p-クレゾールの各々のモル比が 40 : 36 : 24、重量平均分子量  $M_w = 9320$ 、分散度  $M_w/M_n = 15$ )

すなわち、ノボラック樹脂 [I] と [III] とは組成と重量平均分子量がほぼ同一であるが、分散度が異なっている。

乾燥後の塗布重量は約  $22 \text{ mg/dm}^2$  であった。

次に、この感光性平版印刷版 (C) を用いて、実施例 1 と同様にして感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 4

実施例 1 の感光性塗布液におけるノボラック樹脂 [I] の代りに以下のノボラック樹脂を用いた場合は実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (E) を得た。

- m-クレゾール及び p-クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂 (m-クレゾールと p-クレゾールのモル比が 50 : 50、西ドイツ国特許公開第 2616,992 号公報の合成例 1 に記載された方法と同様の方法で合成されたもの、重量平均分子量  $M_w = 1800$ 、分散度  $M_w/M_n = 1.4$ 、

乾燥後の塗布重量は約  $22 \text{ mg/dm}^2$  であった。

次に、この感光性平版印刷版 (E) を用いて、実施例 1 と同様にして感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 5

実施例 1 の感光性塗布液におけるノボラック樹脂

脂(1)の代りに以下のノボラック樹脂を用いた場合は実施例1と同様に感光性平版印刷版(F)を得た。

○フェノール及びp-tert-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂(フェノールとp-tert-ブチルフェノールの重量比は60:40、特開昭54-116218号公報の合成例1に記載されているもの。重量平均分子量 $M_w = 4,500$ 、分散度 $M_w/M_n = 4.0$ )

乾燥後の塗布重量は約22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

次に、この感光性平版印刷版(D)を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表1に示す。

以上、実施例1及び比較例1～5について行った感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性の測定結果をまとめると表1のようになる。

以下空白

表 1

	感度 (クリアリ)	現像許容性				ボールペン耐性			セーフライト性	
		オーバー 現像性	アンダー 現像性	アンダー 現像性	アンダー 現像性	I	II	III	展 開 率 (%)	耐 磨 力 下 降 率 (%)
実施例1 (本発明)	4 1/2	6.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 25°C/60	7.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 25°C/90	2.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	1.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	A	A	A	8	15
比較例1	5	5.0	—	○	○	C	B	C	75	90
比較例2	4 1/2	3.0	5.0	○	△	C	B	B	50	75
比較例3	3	1.0	2.5	×	×	B	A	B	10	20
比較例4	3 1/2	1.5	2.5	△	×	B	A	B	13	25
比較例5	2 1/2	1.0	2.0	×	×	B	A	B	10	18

表1において、

A印は画像部の侵食が僅かである。

B印は同上侵食が認められ、感光層の下で支持体の砂目がやや露出している。

C印は同上侵食が著しく認められ、感光層の下で支持体の砂目が完全に露出している。

ことを意味する。

又、アンダー現像性において、

○印は非画像部の感光層が完全に溶解除去されている。

△印は同上一部残存している。

×印は同上ほとんど溶解していない。

ことを意味する。

又、オーバー現像性において、数値は標準現像とのベタ段数差を意味し、—印は画像部の侵食が著しく、ベタ段数がほとんど判定できない程オーバー現像性が悪いということを意味する。

以上の実施例及び比較例の結果から、以下のことが明らかである。すなわち、実施例1と比較例1の比較から、使用される同一組成のノボラック

樹脂が、共に、14以下の同一の分散度を有していても、該重量平均分子量 $M_w$ が6000以下ならば、オーバー現像性、ボールペン耐性及びセーフライト性が著しく低下する。又、実施例1と比較例2の比較から、使用される同一組成のノボラック樹脂が、共に6000以上の同一の重量平均分子量を有していても、該分散度が14以上ならば、オーバー現像性及びセーフライト性が大きく低下する。

感光性平版印刷版の性能は、1つの特性だけでは評価することはできない。いくつかの特性で総合的に評価しなくてはならない。実施例1以外の比較例1～5の感光性平版印刷版(B)～(F)は、表1の少なくともどれか1つの特性において著しい欠点を有している。比較例1では、オーバー現像性、ボールペン耐性及びセーフライト性が悪い。比較例2では、セーフライト性及びオーバー現像性が悪く、比較例3～5では、感度が低く、アンダー現像性が悪い。

本発明の実施例1の感光性平版印刷版(A)は、オーバー現像性もアンダー現像性も優れ、幅広い

現像許容性を有しており、又、感度、ボールペン耐性及びセーフライト性において、総合的に均一に優れていて大きな欠点を有していない。

#### 実施例 2

実施例 1 で作製したアルミニウム支持体に下記の組成の感光性塗布液を実施例 1 と同様にして塗布乾燥して、感光性平版印刷版 (G) を得た。

(感光性塗布液組成)

○ナフトキノソー(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロライドと m-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂とのエステル化物(縮合率25モル%, 数平均分子量  $M_n = 1200$ 、重量平均分子量  $M_w = 1800$ ) 2.9%

○o-, m-及びp-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂(m-クレゾール、p-クレゾール及びo-クレゾールの各々の重量比が70:20:10、重量平均分子量  $M_w = 9200$ 、分散度  $M_w/M_n = 8.0$ 、融点 = 83℃) 5.3%

○ビクトリアビュアブルー BOH

-クレゾール、p-クレゾール及びo-クレゾールの各々の重量比が70:20:10、重量平均分子量  $M_w = 25000$ 、分散度  $M_w/M_n = 8.0$ 、融点 = 143℃、米国特許第 4,377,631号明細書の実施例 2 に記載された合成法と同様にして合成したもの) 5.3%

乾燥後の塗布重量は約 22 mg/dm<sup>2</sup> であった。

次に、この感光性平版印刷版 (H) を用いて、実施例 1 と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 2 に示す。

#### 比較例 7

実施例 2 の感光性塗布液における o-, m-及び p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂の代りに以下のノボラック樹脂を用いたほかは実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (I) を得た。

○o-, m-及びp-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂(m

(保土ヶ谷化学工業社製)

0.08%

○エチルセロソルフ 100%

乾燥後の塗布重量は約 22 mg/dm<sup>2</sup> であった。

前記の o-キノンジアジド化合物と m-クレゾールとのエステル化物、及び共重縮合樹脂の分子量及び分散度の測定は、実施例 1 と同様に行った。又、融点の測定は、BUCHI 社製融点測定器 Buchi 510 を用いて行った。

かくして得られた感光性平版印刷版 (G) を用いて、実施例 1 と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 2 に示す。

#### 比較例 6

実施例 2 の感光性塗布液における o-, m-及び p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂の代りに以下のノボラック樹脂を用いたほかは実施例 1 と同様にして感光性平版印刷版 (H) を得た。

○o-, m-及びp-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂(m

-クレゾール、p-クレゾール及びo-クレゾールの各々の重量比が70:20:10、重量平均分子量  $M_w = 25000$ 、

分散度  $M_w/M_n = 15$ 、融点 = 100℃、) 5.3%

乾燥後の塗布重量は約 22 mg/dm<sup>2</sup> であった。

次に、この感光性平版印刷版 (I) を用いて、実施例 1 と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果を表 2 に示す。

以上、実施例 2 及び比較例 6~7 について行った感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性の測定結果をまとめると表 2 のようになる。表 2 における記号及び数値の定義は表 1 と同様である。

以下空白

表 2

	感度 (リニア) 段	現像許容性			ボールペン耐性			セーフライト性	
		オーバー現像性 6.0% 25℃/60"	アンダー現像性 7.2% 25℃/90"	アンダー現像性 2.1% 1.9%	I	II	III	膜減り率 (%)	耐刷力低下率 (%)
実施例2 (本発明)	4	1.5	2.5	○	A	A	A	5	10
比較例6	2½	1.0	1.5	×	B	A	B	10	20
比較例7	3	2.5	3.5	△	B	B	B	30	50

ル比が90:10、重量平均分子量  $M_w$   
= 6500、分散度  $M_w/M_n = 4.5$  ) 5.3%

乾燥後の塗布重量は約22 mg/dm<sup>2</sup>であった。

次に、この感光性平版印刷版(J)を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性を検討した。その結果、感度は、ステップタブレットのグレースケールでクリアー4段と高く、オーバー現像性については、6.0%のメタケイ酸カリウム水溶液25℃、60秒間の条件でベタ段減率は2.0同じく7.2%、25℃90秒間の条件でベタ段減率は3.5であった。又、アンダー現像性については、2.1%及び1.9%メタケイ酸カリウム水溶液で25℃45秒間の条件でその溶解性が表1の記号を用いると、各々○と△であった。更に、ボールペン耐性は、ボールペン(I)は、B、ボールペン(II)、(III)はAであった。セーフライト性は12%の膜減り率で、耐刷力低下率は20%であり、実施例1及び2の感光性平版印刷版(A)及び(G)と同様に感度、現像許容性、ボールペン耐性及びセーフライト性において総合的に良好な性

実施例2と比較例6の比較から明らかなように、同一の組成のノボラック樹脂であり、同一の分散度を有していても、該重量平均分子量  $M_w$  が  $2.0 \times 10^4$  以上ならばアンダー現像性及び感度が著しく低下する。又、実施例2と比較例7の比較から明らかなように、同一の組成のノボラック樹脂であっても、該分散度が14を超えていてかつ該重量平均分子量  $M_w$  が  $2.0 \times 10^4$  以上ならば、オーバー現像性及びアンダー現像性が共に少し低下し結果として現像許容性が狭くなる。又、セーフライト性が低下する。

### 実施例3

実施例2の感光性塗布液において、o-、m-及びp-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂の代りに以下のノボラック樹脂を用いたほかは、実施例1と同様に処理して感光性平版印刷版(J)を得た。

○m-、p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合樹脂(m-クレゾール及びp-クレゾールの各々のモ

能を示した。  
(発明の効果)

本発明の感光性組成物は、特定の重量平均分子量  $M_w$  と特定の分散度  $M_w/M_n$  を有するノボラック樹脂を含有していることにより、感度の低下を伴うことなく、インキの溶剤に有機溶媒を用いる油性ボールペンに対する耐性及びセーフライト性が改良されており、アンダー現像性及びオーバー現像性共に優れ、幅広い現像許容性を有している。

出願人 小西六写真工業株式会社